

УДК 544.22

Н. В. Мухин, К. Г. Еланская, В. М. Пухова, С. А. Тарасов
*Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)*
ул. Профессора Попова, д. 5, Санкт-Петербург, 197376, Россия
К. А. Воротилов
Московский технологический университет
пр. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Россия
М. В. Руденко
*Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники*
ул. П. Бровки, д. 6, Минск, 220013, Республика Беларусь
А. В. Ермачихин
Рязанский государственный радиотехнический университет
ул. Гагарина, д. 59, Рязань, 390005, Россия

Механизмы формирования гетерофазных сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца*

Аннотация. Проведено экспериментальное и теоретическое изучение процессов образования включений "примесных" фаз в сегнетоэлектрических оксидах на примере поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС). Особенностью данных составов является сравнительно высокая летучесть оксидов свинца, что может приводить к дефициту этих компонентов в составе формируемой сегнетоэлектрической пленки в ходе высокотемпературной кристаллизации. Чтобы избежать потери свинца, в процессе синтеза в раствор добавляют его некоторый избыток. Экспериментальные образцы пленок ЦТС были получены золь-гель-методом с различным содержанием оксида свинца, кристаллизация сегнетоэлектрической фазы пленок осуществлялась на воздухе при температуре 600 °С. В пленках обнаружены включения примесной фазы оксида свинца, получено распределение включений по размерам. Изложены модельные представления и предложена система уравнений, описывающие кинетику образования дисперсных включений новых фаз различного стехиометрического состава на границах раздела в поликристаллических пленках многокомпонентных сегнетоэлектрических оксидов за счет процессов объемной диффузии и зернограничной сегрегации. Сопоставление экспериментальных данных с теоретической моделью дало согласие на качественном уровне. Общность подхода позволяет распространить модель на другие системы многокомпонентных сегнетоэлектрических поликристаллических материалов.

Ключевые слова: цирконат-титанат свинца, оксид свинца, перовскиты, поликристаллические пленки, дисперсные включения, нестехиометрия

Для цитирования: Механизмы формирования гетерофазных сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца / Н. В. Мухин, К. Г. Еланская, В. М. Пухова, С. А. Тарасов, К. А. Воротилов, М. В. Руденко, А. В. Ермачихин // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2018. № 2. С. 26–36.

N. V. Mukhin, K. G. Elanskaia, V. M. Pukhova, S. A. Tarasov
Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5, Professor Popov Str., 197376, St. Petersburg, Russia
K. A. Vorotilov
Moscow Technological University
78, Vernadskogo Pr., 119454, Moscow, Russia
M. V. Rudenko
Belorussian State University of Informatics and Radioelectronics
6, Petrusya Bbrowki Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus
A. V. Ermachikhin
Ryazan State Radio Engineering University
59, Gagarin Str., 390005, Ryazan, Russia

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках совместного Российско-Белорусского гранта РФФИ № 17-52-04127.

Formation Mechanisms for Hetero-Phase Ferroelectric Films of Lead Zirconate Titanate

Abstract. An experimental and theoretical study of the formation processes of "impurity" phase inclusions in ferroelectric oxides is carried out via example of polycrystalline lead zirconate-titanate (PZT) films. A feature of these compositions is relatively high volatility of lead oxides, which can lead to deficiency of these components in the composition of the ferroelectric film formed during high-temperature crystallization. To avoid lead losses, some excess is added to the solution in the process of synthesis. Experimental samples of PZT films are obtained using sol-gel method with different contents of lead oxide, the crystallization of the ferroelectric phase of the films is carried out in air at 600 °C. In the films, the inclusions of lead oxide impurity phase are found, and the size distribution of these inclusions are obtained. Model concepts are presented and a system of equations is proposed describing the dispersed inclusions formation kinetics of new phases of different stoichiometric composition at the interfaces in polycrystalline films of multicomponent ferroelectric oxides due to bulk diffusion and grain-boundary segregation. Comparison of the experimental data with the theoretical model gives qualitative agreement. The approach generality makes it possible to extend the model to other systems of multicomponent ferroelectric polycrystalline materials.

Key words: lead zirconate titanate, lead oxide, perovskites, polycrystalline films, dispersed inclusions, nonstoichiometry

For citation: Mukhin N. V., Elanskaia K. G., Pukhova V. M., Tarasov S. A., Vorotilov K. A., Rudenko M. V., Ermachikhin A. V. Formation Mechanisms for Hetero-Phase Ferroelectric Films of Lead Zirconate Titanate. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika* [Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]. 2018, no. 2, pp. 26–36. (In Russian)

Введение. Тройные сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита и их твердые растворы представляют большой интерес для современных технологий [1], в частности, для устройств памяти [2], пьезоэлектрических микро-электромеханических систем [3], [4], устройств на поверхностных и объемных акустических волнах [5]–[7], сенсорных устройств [8], биосовместимых систем [9], [10] и др. При получении твердых растворов на основе сегнетоэлектрических перовскитов можно синтезировать материал с широким диапазоном свойств. Наиболее востребованными составами являются твердые растворы титаната бария-стронция, танталата стронция висмута, цирконата-титаната свинца и др. Широко исследуются методы формирования сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа для изготовления тонкопленочных конденсаторных структур [2], [11].

Как известно, образование бездефектных твердых растворов перовскитов возможно при выполнении ряда условий [12], [13]: условия баланса и совместимости валентностей, геометрических ограничений на ионные радиусы синтезируемых химических элементов; условия гетеро-валентности катионов и ограничения на предельные деформации межатомных химических связей. На практике реализуются анион(катион)дефицитные структуры. Сложные сегнетоэлектрические оксиды демонстрируют способность к весьма существенным, а главное, значимым для формирования свойств отклонениям состава от стехиометрического [14], [15]. Как одно из следствий, при формировании поликристаллических перовскитоподобных сегнетоэлектрических оксидов может наблюдаться образование "примесных" фаз.

При получении поликристаллических сегнетоэлектрических оксидов включения "примесных" фаз на внутренних (границы зерен) и внешних (поверхность и интерфейсы с другими слоями) границах раздела исследуемых материалов описывались в [16]–[25]. Так, например, в [16] при изучении структурных свойств пленочного титаната бария-стронция в зависимости от технологических условий получения пленок методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ было обнаружено, что исследуемые пленки содержали "примесные" фазы полититанатов: Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. В [17] при исследовании процессов формирования перовскитной керамики на основе порошков BaTiO_3 и $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ наблюдались включения фаз $\text{BaTiO}_3 : \text{TiO}_2$, BaTi_2O_5 , BaTiO_4 , Ba_2TiO_4 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaBiO_3 . В [18] при изучении фазовых превращений в MgSiO_3 наблюдали в составе образцов включения фаз простых оксидов MgO , SiO_2 . В [19] при формировании гетероструктур $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ на границе раздела слоев обнаружена фаза Fe_2O_3 . В [20], при исследовании процессов формирования керамических образцов $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$, было обнаружено, что увеличение содержания PbO в целях компенсации его ухода приводит не только к увеличению доли фазы перовскита в пироклорной системе, но и к росту числа и размеров включений "примесной" фазы $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$. В [21] при исследовании тонких пленок $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, нанесенных на платинированную кремниевую подложку, в составе формируемых пленок были обнаружены включения побочных фаз силицидов

висмута. В [11], [22]–[25] изучались включения побочной фазы оксида свинца в пленках $Pb(Zr, Ti)O_3$. Как правило, они представляют собой дисперсные выделения оксидной фазы на границах зерен [2], [25].

Наличие включений влияет на электрофизические характеристики пленочных структур. Наличие "примесной" фазы может привести к значительному долговременному старению активных сегнетоэлектрических слоев и, как следствие, снижению эксплуатационных сроков приборов, построенных на их основе. С другой стороны, проблема выделения силицидных и оксидных фаз требует проведения фундаментальных исследований в области применения рассматриваемых сегнетоэлектрических слоев в составе многослойных структур.

Целью описываемых в статье исследований являлось изучение процессов образования включений "примесных" фаз в сегнетоэлектрических пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС) за счет процессов объемной диффузии, зернограничной сегрегации и взаимодействия с подложкой. Данная работа является продолжением исследований [26]–[31].

Исследуемые образцы и технология их получения. Были сформированы тонкопленочные структуры на основе $Pb(Zr, Ti)O_3$ по золь-гель-технологии. Особенностью данных составов является сравнительно высокая летучесть оксидов свинца, что может приводить к дефициту этих компонентов в составе формируемой сегнетоэлектрической пленки в ходе высокотемпературной кристаллизации. Чтобы избежать потери свинца, в процессе синтеза в раствор добавляют его некоторый избыток.

Приготовление пленкообразующих растворов ЦТС по золь-гель-технологии осуществлялось смешением расчетных количеств компонентов при избытке свинца. Соотношение компонентов Zr/Ti в растворе составляло 48/52. В данном методе ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ готовился методом твердофазного синтеза при комнатной температу-

ре с применением абсолютных реагентов: PbO , уксусного ангидрида и затравочного количества уксусной кислоты. При этом конечная концентрация пленкообразующего раствора в расчете на сумму алколюлятов Ti и Zr составляла 0.25 М. Пленки ЦТС формировались на подложках со следующей структурой: $Pt/Ti/SiO_2/Si$. Пленкообразующий раствор ЦТС наносился на нижний электрод методом послойного (использовалось 6 слоев) центрифугирования со скоростью ~ 300 рад/с с промежуточной сушкой при температуре 400 °С. Завершающая термообработка производилась при температуре 600 °С.

Экспериментальные результаты. Полученные пленки ЦТС имели поликристаллическую структуру. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что основной объем в пленках ЦТС занимала сегнетоэлектрическая фаза перовскита с тетрагональной решеткой и периодами: $a = 4.028 \text{ \AA}$, $c = 4.066 \text{ \AA}$. При молярной доле избыточного свинца 0...5 % в исходном пленкообразующем растворе интенсивность рефлекса 111 значительно превышала интенсивности других рефлексов ЦТС, что свидетельствует о высокой степени текстурированности полученных пленок ЦТС в направлении $\langle 111 \rangle$. Данный результат указывает на ориентирующее воздействие нижнего электрода из Pt на пленку ЦТС. При увеличении молярной доли избыточного свинца в пленкообразующем растворе до 15 % размер зерен уменьшался. Параметры тетрагональной решетки a и c изменялись в сторону их увеличения. При исследовании многослойных структур с пленками ЦТС, полученными из раствора с 30 % избыточного свинца, также наблюдалось дальнейшее уменьшение среднего размера зерен. Сравнительный анализ интенсивностей пиков от фазы перовскита показал наличие второй компоненты текстуры в направлении $\langle 100 \rangle$. При этом интенсивность рефлекса 111 значительно уменьшалась. При избыточном содержании свинца более 30 % в пленкообразующем растворе методом просвечивающей электронной микроскопии в пленках ЦТС были обнаружены дисперсные выделения фазы оксида

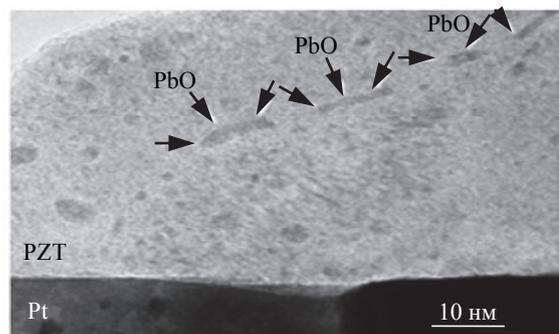
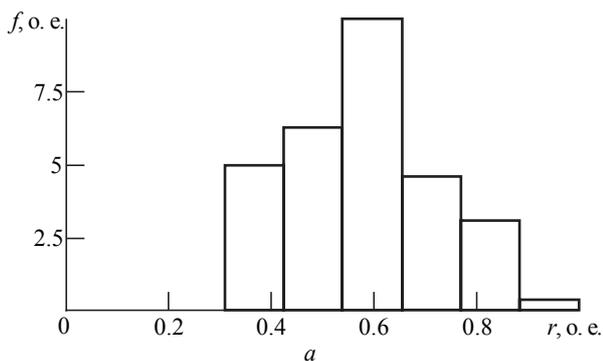


Рис. 1

свинца. На рис. 1, а построена экспериментальная гистограмма функции распределения дисперсных включений оксида свинца (f) по размерам (r). На рис. 1, б представлено изображение пленки, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [25], [32], где видны нановключения оксида свинца. Размер включений составлял от 3 до 10 нм. Для построения гистограммы к ПЭМ-изображениям была применена статистическая обработка по методике, описанной в [33], при которой структурные включения считались овальными.

Модельные представления. Рассмотрим модель процесса высокотемпературной обработки поликристаллического перовскитового оксида. В случае пленок ЦТС интерес представляют процессы на межзеренных границах, где образуются межзеренные включения фаз PbO_δ (δ – коэффициент нестехиометрии). Опишем такую межзеренную границу в виде слоя толщиной l , представляющего собой твердый раствор, отличающийся по структуре и составу от зерен ЦТС, в котором растворены частицы сортов А и В. При пересыщении такого твердого раствора по компонентам А и В возможен его диффузионный распад с выделением новой фазы AB_δ . Под частицами сорта А далее будем понимать атомы свинца, под частицами сорта В – атомы кислорода.

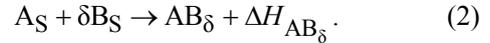
Ограничимся случаем, когда преобладающим типом разупорядочения является беспорядок по Шотки. Данный случай наиболее типичен для многих сегнетоэлектрических оксидов, включая ЦТС, при не слишком низких давлениях кислорода [14], [15]. Оценки показывают, что в ЦТС при температурах формирования концентрация вакансий по свинцу и кислороду составляет более 10^{19} см^{-3} , концентрации же остальных типов дефектов пренебрежимо малы.

Тепловое воздействие приводит к процессу частичного распада зерна поликристаллической пленки с уходом из него наиболее активного катиона А на поверхность зерна S с образованием вакансии в объеме зерна:

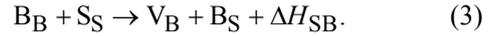


где A_A – атом в своей позиции в зерне поликристаллической пленки; S_S – свободное место на периферии зерна, которое может быть занято атомами сорта А; V_A – вакансия в объеме зерна в узле атомов сорта А; A_S – атом А, вышедший на границу зерна; ΔH_{SA} – тепловой эффект реакции. Реакция (1) может быть обратимой, если в формируемый материал

заложен избыток компонента А [14], [27]. На границе зерна атомы А могут вступать в реакцию с атомами В, образуя выделения новой фазы AB_δ , согласно реакции с тепловым эффектом ΔH_{AB_δ} :



Доставку атомов сорта В в зону реакции можно записать в виде квазихимической реакции, аналогичной (1):



Следует подчеркнуть, что для приповерхностной области пленки составление уравнений реакций, по которым образуются отдельные вакансии, осложняется тем, что представления о вакансиях теряют свой смысл вблизи поверхности. Поэтому данные представления используются формально при описании явлений в приповерхностной области.

Известно, что формирование доминирующего механизма переноса напрямую связано с механизмом дефектообразования. Поскольку преобладающим типом разупорядочения является беспорядок по Шотки, в статье рассматривается именно вакансионный механизм переноса.

Уравнения диффузии атомов А и В в межзеренной границе, рассматриваемой как однородный изотропный слой толщиной l [34], вокруг выделения новой фазы AB_δ , с учетом диффузионных потоков атомов из глубины зерна к границе, запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A^S}{\partial t} &= D_A^S \Delta C_A^S + \frac{I_A}{l}, \\ \frac{\partial C_B^S}{\partial t} &= D_B^S \Delta C_B^S + \frac{I_B}{l}, \end{aligned}$$

где C_A^S, C_B^S – концентрации частиц А и В в межзеренной границе (либо границе раздела); D_A^S, D_B^S – коэффициенты диффузии частиц А и В в границе; I_A, I_B – диффузионные потоки частиц из объема к границе.

Процесс образования выделений новой фазы AB_δ на межзеренной границе (границе раздела) запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n,t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \left[\frac{\partial f(n,t)}{\partial n} + \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial n} f(n,t) \right] + \\ &+ I_{\text{coll}}, \quad (4) \end{aligned}$$

где

$$I_{\text{coll}} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[w_f(n - \tilde{n}, \tilde{n}) f(n - \tilde{n}, t) f(\tilde{n}, t) - w_f(n, \tilde{n}) f(n, t) f(\tilde{n}, t) \right] d\tilde{n}.$$

Уравнение (4) представляет собой уравнение непрерывности частиц в пространстве размеров [35] (в данной форме записи структурных элементов – n), где $f(n, t)$ – функция распределения ансамбля межзеренных выделений новой фазы в пространстве размеров; $W_{n,n+1}$ – вероятность перехода в единицу времени структурного элемента из межзеренного пространства на растущую частицу AB_{δ} ; $\partial\Phi/\partial n$ – изменение термодинамического потенциала системы "частица, содержащая n структурных элементов – межзеренное пространство" при переходе структурного элемента из межзеренного пространства на растущую частицу AB_{δ} ; I_{coll} – интеграл столкновений, в котором $w_f(n, \tilde{n})$ – относительный эффективный объем, в котором зародыши n взаимодействуют с зародышами \tilde{n} . Линейный размер r выделений определяется числом структурных элементов и элементарным объемом Ω_S , приходящимся на один структурный элемент: $r = (n\Omega_S)^{1/3}$. Граничные условия для уравнения непрерывности (4) имеют вид

$$f(n \rightarrow, t) \rightarrow C_A(t) [C_B(t)]^{\delta}, \\ f(n > 1, t = 0) \rightarrow 0.$$

Изменение термодинамического потенциала в (4) находится по формуле

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n} = \mu^S - \mu_A - \mu_B + \frac{8}{3} \pi \sigma a_S^2 n^{-1/3},$$

где μ^S – химический потенциал на молекулу AB_{δ} в частице новой фазы; μ_A , μ_B – химические потенциалы атомов сорта А и В в твердом растворе; σ – поверхностная энергия частицы; a_S – размер молекулы.

Вероятность перехода атомов сорта А и В на частицу новой фазы равна:

$$W_{n,n+1} = \frac{3}{a^2} \left(\frac{1}{\alpha_A D_A \tilde{C}_A^S} + \frac{1}{\alpha_B D_B \tilde{C}_B^S} \right)^{-1} \times \left(\frac{\Omega_S}{\Omega} \right)^{2/3} n^{2/3},$$

где \tilde{C}_A^S и \tilde{C}_B^S – концентрации атомов сорта А и В у поверхности частицы новой фазы; α_A и α_B – коэффициенты прилипания, имеющие значение в пределах от нуля до единицы; Ω_S/Ω – отношение элементарного объема молекулы AB_{δ} к элементарному объему первой координационной сферы для твердого раствора с характерным линейным размером a .

Уравнение непрерывности (4) следует дополнить уравнениями материального баланса:

$$C_A^S(0) + \int_0^{n_{\text{max}}} f(n, 0) n dn = \\ = C_A^S(t) + \int_0^{n_{\text{max}}} f(n, t) n dn; \quad (5)$$

$$C_B^S(0) + \delta \int_0^{n_{\text{max}}} f(n, 0) n dn = \\ = C_B^S(t) + \delta \int_0^{n_{\text{max}}} f(n, t) n dn. \quad (6)$$

Формулы (5), (6) представляют собой уравнения материального баланса частиц на границе зерен: (5) – для атомов сорта А; (6) – для атомов сорта В. Первые слагаемые в левых частях уравнений (5), (6) есть начальное концентрационное пересыщение; вторые – количество молекул, входящих в дисперсные выделения AB_{δ} в начальный момент времени. Первые слагаемые в правых частях уравнений (5), (6) описывают пересыщение в текущий момент времени, а вторые – долю молекул, перешедших в частицы выделений AB_{δ} ; n_{max} ограничено шириной межзеренного пространства (l).

Сегрегацию атомов сорта А и В между объемом и межзеренным пространством можно описать в виде [36]:

$$\frac{l}{L} [C_A^S(t) - C_A^S(0)] = [C_{VA}(x=L, t) - C_{VA}(x=L, 0)] \left[1 - \exp\left(-2\sqrt{\frac{D_A t}{\pi L^2}}\right) \right]; \quad (7)$$

$$\frac{l}{L} [C_B^S(t) - C_B^S(0)] = [C_{VB}(x=L, t) - C_{VB}(x=L, 0)] \left[1 - \exp\left(-2\sqrt{\frac{D_B t}{\pi L^2}}\right) \right]; \quad (8)$$

где C_{VA} и C_{VB} – концентрации вакансий по атомам сорта А и В в объемных материалах; D_A и

D_B – их коэффициенты диффузии; L – размер зерна; l – характерная ширина межзеренного пространства ($L \gg l$). Начальные и конечные условия для (7), (8) определяются из закона сохранения масс для равновесных концентраций вакансий в зерне:

$$C_{VA} [C_{VB}]^\delta a_{AB\delta} = k(T), \quad (9)$$

где $a_{AB\delta}$ – активность AB_δ ; $k(T)$ – константа равновесия. Выражение (9) легко получить, про суммировав квазихимические реакции (1)–(3).

Для атомов на границе зерен справедливо уравнение изотермы Ленгмюра [35]:

$$\frac{C_A^S(t)}{1 - C_A^S(t) - C_B^S(t)} = [N_A^{ls} - C_{VA}(x=L, t)] \times \exp\left(\frac{\Delta H_{SA} + U_{AA} C_A^S(t) + U_{AB} C_B^S(t)}{T}\right); \quad (10)$$

$$\frac{C_B^S(t)}{1 - C_A^S(t) - C_B^S(t)} = [N_B^{ls} - C_{VB}^S(x=L, t)] \times \exp\left(\frac{\Delta H_{SB} + U_{BB} C_B^S(t) + U_{AB} C_A^S(t)}{T}\right), \quad (11)$$

где N_A^{ls} и N_B^{ls} – число узлов сорта А и В в решетках материалов; U_{ij} – потенциалы парных взаимодействий частиц на границе зерен. Фактически, соотношения (10), (11) играют роль граничных условий к уравнениям (7), (8), описывающим сегрегацию атомов.

Результаты моделирования. Система (4)–(11) решалась методом конечных разностей по неявной схеме, для каждого временного слоя совместное решение уравнений достигалось выполнением итерационных процедур по методу последовательных приближений (похожий алгоритм описан в [37]). Для этого была специально разработана программа для ЭВМ. Расчет выполнен при следующих параметрах:

$$T = 873 \text{ К}; \quad \sigma = 0.2 \text{ Дж/м}^2; \quad \Omega_S/\Omega = 0.6; \quad 1 < \delta < 2;$$

$$\Delta H_{SA} = 3.4 \text{ эВ}; \quad \Delta H_{SB} = 5.3 \text{ эВ};$$

$$\alpha_A = \alpha_B = 1;$$

$$D_{VA} = 0.3 \cdot 10^{-10} \exp(-E_{DA}/kT);$$

$$D_{VB} = 0.3 \exp(-E_{DB}/kT);$$

$$k = 2 \cdot 10^{56} \exp(-E_k/k_B T),$$

где $E_{DA} = 1$ эВ; $E_{DB} = 2$ эВ; $E_k = 1.8$ эВ; $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

Параметры брались из [14], [15], [38]. В силу того, что включения расположены на достаточном удалении друг от друга, как видно из рис. 1, интеграл столкновений в (4) принимался равным нулю. На рис. 2 представлен результат численных расчетов эволюции функции распределения выделений новой фазы по размерам. Графики соответствуют времени: $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$, где t_1 показано штриховой, t_2 – пунктирной, t_3 – штрихпунктирной, t_4 – сплошной линией.

На качественном уровне результаты не противоречат экспериментальным данным, получение же количественных взаимосвязей будет предметом дальнейших исследований.

Заключение. Проведено экспериментальное и теоретическое изучение процессов образования включений "примесных" фаз в сегнетоэлектрических оксидах на примере поликристаллических пленок ЦТС. Изложены модельные представления, описывающие процесс образования дисперсных включений примесных фаз различного стехиометрического состава на границах зерен в поликристаллических пленках сегнетоэлектрических оксидов. На основе предложенной математической модели проанализировано формирование зернограничных включений оксида свинца на границах зерен в поликристаллических пленках ЦТС, сформированных зольгель-методом. Общность подхода позволяет распространить модель на другие системы многокомпонентных сегнетоэлектрических поликристаллических материалов.

Авторы выражают признательность группе профессора МИРЭА Воротилова К. А. за предоставленные образцы и материалы.

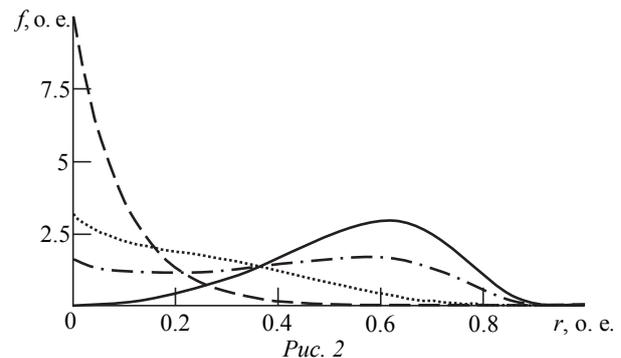


Рис. 2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / пер. с англ.; под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Анна, Ж. М. Трискона. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
2. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. А. С. Сигова. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
3. PZT-Based Piezoelectric MEMS Technology / G. L. Smith, J. S. Pulskamp, L. M. Sanchez, D. M. Potrepka, R. M. Proie, T. G. Ivanov, R. Q. Rudy, W. D. Nothwang, S. S. Bedair, C. D. Meyer, R. G. Polcawich // *J. of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. P. 1777–1792.
4. Формирование и свойства пористых пленок цирконата-титаната свинца / Д. С. Серегин, К. А. Воротилов, А. С. Сигов, Е. Н. Зубкова, Д. А. Абдуллаев, Н. М. Котова, А. С. Вишневский // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, вып. 3. С. 487–490.
5. SAW Based Phononic Crystal Sensor, Technological Challenges and Solutions / M.-P. Schmidt, A. Oseev, R. Lucklum, M. Zubtsov, S. Hirsch // *Microsystem Technologies*. 2016. Vol. 22, iss. 7. P. 1593–1599.
6. Towards a SAW Based Phononic Crystal Sensor Platform / R. Lucklum, M. Zubtsov, A. Oseev, M.-P. Schmidt, S. Hirsch, F. Hagemann // *Joint European Frequency and Time Forum and International Frequency Control Symposium (EFTF/IFC)*, Prague, July 21–25, 2013. Piscataway: IEEE, 2013. P. 69–72. (Art. number 6702207)
7. Selective Normal Mode Excitation in Multilayer Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators / A. Kozыrev, A. Mikhailov, S. Ptashnik, P. K. Petrov, N. Alford // *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 105. P. 162910(1–3).
8. Microwave Emission From Lead Zirconate Titanate Induced by Impulsive Mechanical Load / A. Aman, S. Majcherek, S. Hirsch, B. Schmidt // *J. of Applied Physics*. 2015. Vol. 118. P. 164105(1–7).
9. Composition, Structure and Mechanical Properties of the Titanium Surface after Induction Heat Treatment Followed by Modification with Hydroxyapatite Nanoparticles / A. Fomin, S. Dorozhkin, M. Fomina, V. Koshuro, I. Rodionov, A. Zakharevich, N. Petrova, A. Skaptsov // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, iss. 9. P. 10838–10846.
10. Nanostructure of Composite Bioactive Titania Coatings Modified with Hydroxyapatite in Medical Titanium Implants / A. A. Fomin, A. B. Steinhauer, I. V. Rodionov, N. V. Petrova, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, A. N. Gribov // *Biomedical Engineering*. 2013. Vol. 47, № 3. P. 138–141.
11. Технология, свойства и применение сегнетоэлектрических пленок и структур на их основе / под ред. В. П. Афанасьева, А. Б. Козырева. СПб.: Элмор, 2007. 248 с.
12. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие парафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: СО РАН, 2004. 231 с.
13. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
14. Приседский В. В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики АНВВОЗ. Донецк: Ноулидж, 2011. 268 с.
15. Sanjeev A., Ramesh R. Point Defect Chemistry of Metal Oxide Heterostructures // *Ann. Rev. of Materials Research*. 1998. Vol. 28. P. 463–499.
16. Структурные свойства пленочного титаната бария-стронция в зависимости от технологических условий роста пленок / А. В. Тумаркин, В. И. Альмяшев, С. В. Разумов, М. М. Гайдуков, А. Г. Гагарин, А. Г. Алтынников, А. Б. Козырев // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, вып. 3. С. 540–544.
17. Phase Formation Of BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Perovskite Ceramics / N. Triamnak, G. L. Brennecke, H. J. Brown-Shaklee, M. A. Rodriguez, D. P. Cann // *J. Of The Ceramic Society Of Japan*. 2014. Vol. 122, № 1424. P. 260–266.
18. Hirose K., Lay T. Discovery of Post-Perovskite and New Views on the Core–Mantle Boundary Region // *Elements*. 2008. Vol. 4. P. 181–186.
19. Chemistry of the Fe₂O₃/BiFeO₃ Interface in BiFeO₃ Thin Film Heterostructures / M. Arredondo, Q. M. Ramasse, K. Bogle, V. Nagarajan // *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 5274–5282.
20. Cavalheiro A. A., Barrionuevo S. M., Bruno J. C. Effect of PbO excess on the formation of lead magnesium niobate perovskite by the columbite method // *Material Chem phys*. 2004. Vol. 84. P. 107–111.
21. Руденко М. В., Гапоненко Н. В. Зависимость структуры и морфологии танталата стронция висмута от температуры термообработки // *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. IX Междунар. конф., СПб., 7–10 июля 2014 г.* СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. С. 292–293.
22. Петров А. А. Гетерофазные границы раздела в поликристаллических пленках и структурах на их основе. СПб.: Литера, 2008. 196 с.
23. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок Pb(Zr,Ti)O₃ + PbO, полученных двухстадийным способом / С. В. Сенкевич, И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, О. Н. Сергеева, Н. А. Ильин, В. П. Пронин // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39, вып. 8. С. 86–94.
24. Тонкопленочный конденсатор M/Pb(Ti,Zr)O₃/M как поляризационно-чувствительный фотоэлемент / Л. А. Делимова, В. С. Юферев, И. В. Грехов, А. А. Петров, К. А. Федоров, В. П. Афанасьев // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51, № 6. С. 1149–1153.
25. Структурные особенности пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца / О. М. Жигалина, К. А. Воротилов, Д. Н. Хмеленин, А. С. Сигов // *Нано- и микросистемная техника*. 2008. № 11. С. 17–22.
26. Афанасьев В. П., Воротилов К. А., Мухин Н. В. Влияние условий синтеза на свойства поликристаллических пленок ЦТС нестехиометрических составов // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42, № 3. С. 410–419.
27. Мухин Н. В. Модель диффузии собственных дефектов в пленках цирконата-титаната свинца при термообработке на воздухе // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40, № 2. С. 327–333.

28. Мухин Н. В. Кинетика образования зернограничных включений оксида свинца в пленках цирконата-титаната свинца // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42, № 1. С. 89–96.

29. Воротилов К. А., Мухин Н. В. Влияние условий формирования пленок ЦТС с разным содержанием свинца на их сегнетоэлектрические свойства // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14, № 3. С. 185–188.

30. Formation and Properties of PZT-PbO Thin Heterophase Films / V. P. Afanasjev, D. A. Chigirev, N. V. Mukhin, A. A. Petrov // Ferroelectrics. 2016. Vol. 496, iss. 1. P. 170–176.

31. Формирование золь-гель методом и свойства тонких пленок танталата стронция висмута / М. В. Руденко, Н. В. Гапоненко, В. Г. Литвинов, Н. В. Мухин, Л. С. Хорошко, А. В. Ермачихин, А. Г. Алтынников // Докл. БГУИР. 2015. № 6 (92). С. 61–64.

32. Воротилов К. А., Мухин Н. В. Особенности дефектообразования в нестехиометрических наноразмерных пленках ЦТС при их формировании золь-гель методом // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2014. № 3. С. 18–22.

33. Allen T. Particle Size Measurement. London: Chapman and Hall, 1981. 678 p.

34. Коропов А. В. Морфологическая устойчивость двумерного выделения новой фазы, расположенного на межзеренной границе // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81, вып. 12. С. 83–88.

35. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсионные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход), механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука, 1996. 304 с.

36. Слезов В. В., Давыдов Л. Н., Рогожкин В. В. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. II. Концентрированный раствор // Физика твердого тела. 1998. Т. 40, № 2. С. 251–253.

37. Иванова Т. Б., Васькин В. В. Обобщенная модель кинетики образования новой фазы // Вестн. удмуртского ун-та. Компьютерные науки. 2009. Вып. 2. С. 110–117.

38. Извозчиков В. А., Тимофеев О. А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979. 144 с.

Статья поступила в редакцию 16 марта 2018 г.

Мухин Николай Вячеславович – кандидат технических наук (2013), доцент кафедры квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 50 научных публикаций. Сфера научных интересов – исследование физико-химических и фотоэлектрических свойств тонкопленочных гетерофазных систем сегнетоэлектрик – полупроводник; разработка фотонных и фононных метаматериалов.
E-mail: muhin_nv_let@mail.ru

Еланская Кристина Геннадьевна – бакалавр по направлению "Электроника и нанoeлектроника" (2017), студентка 1-го курса магистратуры, инженер кафедры квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор 11 научных публикаций. Сфера научных интересов – исследование физико-химических и фотоэлектрических свойств тонкопленочных гетерофазных систем сегнетоэлектрик – полупроводник.
E-mail: k.elans@yandex.ru

Пухова Валентина Михайловна – Ph.D. (2015) Миланский университет. Ассистент кафедры квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор 17 научных публикаций. Сфера научных интересов – исследования новых динамических методов АСМ и многочастотных методов анализа, связанных с частотно-временным представлением сигналов.
E-mail: pukhovavalentina@gmail.com

Тарасов Сергей Анатольевич – доктор технических наук (2016), заведующий кафедрой квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор 92 научных публикаций. Сфера научных интересов – органическая фотоника; светодиодные технологии; фотоэлектроника; приборы оптоэлектроники на основе квантово-размерных наноструктур.
E-mail: SATarasov@mail.ru

Воротилов Константин Анатольевич – доктор технических наук (2001), профессор кафедры нанoeлектроники Московского технологического университета, директор НОЦ "Технологический центр". Автор более 200 научных публикаций. Сфера научных интересов – микро- и нанoeлектроника, физика и технология тонких пленок и наноструктур.
E-mail: vorotilov@mirea.ru

Руденко Мария Владимировна – магистр по специальности "Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)" (2012), в 2015 г. окончила аспирантуру Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. Научный сотрудник НИЛ "Нанофотоника" НИЧ названного университета. Автор более 30 научных публикаций. Сфера научных интересов – исследование свойств и закономерностей формирования золь-гель-методом сегнетоэлектрических перовскитов титаната стронция, титаната бария и танталата стронция висмута, тонких пленок диоксида титана, алюмоиттриевого граната; изучение люминесцен-

ции лантаноидов в составе данных соединений при различных видах возбуждения; люминесцентные структуры на основе содержащего люминофор пористого анодного оксида алюминия.

E-mail: rudmash@gmail.com

Ермачихин Александр Валерьевич – кандидат физико-математических наук (2014). Доцент (2016) кафедры микро- и нанoeлектроники Рязанского государственного радиотехнического университета. Автор более 40 научных публикаций. Сфера научных интересов – исследование электрофизических и оптических свойств полупроводников.

E-mail: al.erm@mail.ru

REFERENCES

1. Physics of Ferroelectrics : a Modern Perspective. Ed. by K. M. Rabe, Ch. H. Ahn; J.-M. Triscone. Topics in Applied Physics. Berlin, Springer, 2007, vol. 105, pp.1–30.
2. Vorotilov K. A., Mukhortov V. M., Sigov A. S. *Integrirovannye segnetoelektricheskie ustrojstva* [Integrated Ferroelectric Devices]. Moscow, *Jenergoatomizdat*, 2011, 175 p. (In Russian)
3. Smith G. L., Pulskamp J. S., Sanchez L. M., Potrepka D. M., Proie R. M., Ivanov T. G., Rudy R. Q., Nothwang W. D., Bedair S. S., Meyer C. D., Polcawich R. G. PZT-Based Piezoelectric MEMS Technology. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, vol. 95, pp. 1777–1792.
4. Seregin D. S., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Zubkova E. N., Abdullaev D. A., Kotova N. M., Vishnevskij A. S. Formation and Properties of Porous Zirconate-Titanate Films of Lead. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2015, vol. 57, iss. 3, pp. 487–490. (In Russian)
5. Schmidt M.-P., Oseev A., Lucklum R., Zubtsov M., Hirsch S. SAW Based Phononic Crystal Sensor, Technological Challenges and Solutions. *Microsystem Technologies*. 2016, vol. 22, iss. 7, pp. 1593–1599.
6. Lucklum R., Zubtsov M., Oseev A., Schmidt M.-P., Hirsch S., Hagemann F. Towards a SAW Based Phononic Crystal Sensor Platform. *Joint European Frequency and Time Forum and International Frequency Control Symposium (EFTF/IFC)*, Prague, July 21–25, 2013. Piscataway: IEEE, 2013, pp. 69–72. (Art. number 6702207).
7. Kozyrev A., Mikhailov A., Ptashnik S., Petrov P. K., Alford N. Selective Normal Mode Excitation in Multilayer Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators. *Applied Physics Letters*. 2014, vol. 105, pp. 162910(1–3).
8. Aman A., Majcherek S., Hirsch S., Schmidt B. Microwave Emission From Lead Zirconate Titanate Induced by Impulsive Mechanical Load. *Journal of Applied Physics*. 2015, vol. 118, pp. 164105(1–7).
9. Fomin A., Dorozhkin S., Fomina M., Koshuro V., Rodionov I., Zakharevich A., Petrova N., Skaptsov A. Composition, Structure and Mechanical Properties of the Titanium Surface after Induction Heat Treatment Followed by Modification with Hydroxyapatite Nanoparticles. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, iss. 9, pp. 10838–10846.
10. Fomin A. A., Steinhauer A. B., Rodionov I. V., Petrova N. V., Zakharevich A. M., Skaptsov A. A., Gribov A. N. Nanostructure of Composite Bioactive Titania Coatings Modified with Hydroxyapatite in Medical Titanium Implants. *Biomedical Engineering*. 2013, vol. 47, no. 3, pp. 138–141.
11. *Tehnologija, svojstva i primenenie segnetoelektricheskikh plenok i struktur na ih osnove* [Technology, Properties and Applications of Ferroelectric Films and Ferroelectric-Based Structures]. Ed. by V. P. Afanas'ev, A. B. Kozyrev. SPb, *Jelmor*, 2007, 248 p. (In Russian)
12. Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V. *Perovskity. Nastojashhee i budushhee. (Mnogoobrazie parafaz, fazovye prevrashhenija, vozmozhnosti sinteza novyh soedinenij)* [Perovskites. Present and Future. (Variety of Paraphase, Phase Transformations, Possibilities for New Compound Synthesis)]. Novosibirsk, *SO RAN*, 2004, 231 p. (In Russian)
13. Fesenko E. G. *Semejstvo perovskita i segnetoelektrichestvo* [Perovskite Family and Ferroelectricity]. Moscow, *Atomizdat*, 1972, 248 p. (In Russian)
14. Prisedskij V. V. *Nestehiometricheskie segnetoelektriki A^{IV}V^{VO}₃* [Non-stoichiometric ferroelectrics A^{IV}B^{VO}₃]. Donetsk, *Noulidzh*, 2011, 268 p. [In Russian]
15. Sanjeev A., Ramesh R. Point Defect Chemistry of Metal Oxide Heterostructures. *Ann. Rev. of Materials Research*. 1998, vol. 28, pp. 463–499.
16. Tumarkin A. V., Al'mjashev V. I., Razumov S. V., Gajdukov M. M., Gagarin A. G., Al'tynnikov A. G., Kozyrev A. B. Structural Properties of Barium Strontium Barium Titanate Depending on the Technological Conditions for Film Growth. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2015, vol. 57, no. 3, pp. 540–544.
17. Triamnak N., Brenneka G. L., Brown-Shaklee H. J., Rodriguez M. A., Cann D. P. Phase Formation Of BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Perovskite Ceramics. *Journal Of The Ceramic Society Of Japan*. 2014, vol. 122, no. 1424, pp. 260–266.
18. Hirose K., Lay T. Discovery of Post-Perovskite and New Views on the Core-Mantle Boundary Region. *Elements*. 2008, vol. 4, pp. 181–186.
19. Arredondo M., Ramasse Q. M., Bogle K., Nagarajan V. Chemistry of the Fe₂O₃/BiFeO₃ Interface in BiFeO₃ Thin Film Heterostructures. *Materials*. 2010, vol. 3, pp. 5274–5282.
20. Cavalheiro A. A., Barrionuevo S. M., Bruno J. C. Effect of PbO Excess on the Formation of Lead Magnesium Niobate Perovskite by the Columbite Method. *Mater Chem phys*. 2004, vol. 84, pp. 107–111.
21. Rudenko M. V., Gaponenko N. V. *Zavisimost' struktury i morfologii tantalata stroncija vismuta ot temperatury termoobrabotki* [Dependence of Bismuth Tantalate of Strontium Structure and Morphology on Heat Treatment Temperature]. *Amorfnye i mikrokristallicheskie poluprovodniki: sbornik trudov IX Mezhdunarodnoj konferencii* [Amorphous and Microcrystalline Semiconductors: a Collected works of the IX International Conference]. SPb, *Izd-vo Politehnicheskogo universiteta*, 2014, pp. 292–293. (In Russian)
22. Petrov A. A. *Geterofaznye granicy razdela v polikristallicheskih plenках i strukturah na ih osnove* [Heterophase interfaces in polycrystalline films and structures based on them]. SPb, *Litera*, 2008, 196 p. (In Russian)

23. Senkevich S. V., Pronin I. P., Kaptelov E. Ju., Sergeeva O. N., Il'in N. A., Pronin V. P. Lead oxide effect on dielectric characteristics of heterogeneous $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$ films obtained in a two-step process. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters]. 2013, vol. 39, no. 8, pp. 86–94. (In Russian)
24. Delimova L. A., Yuferev V. S., Grekhov I. V., Petrov A. A., Fedorov K. A., Afanas'ev V. P. Thin-Film Capacitor $M/\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3/M$ as a Polarization-Sensitive Photocell. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 2009, vol. 51, no. 6, pp. 1149–1153. (In Russian)
25. Zhigalina O. M., Vorotilov K. A., Khmelenin D. N., Sigov A. S. Structural Features of Zirconate-Lead Titanate Films Formed by Chemical Precipitation from Solutions with Various Lead Contents. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- And Microsystems Technology]. 2008, no. 11, pp. 17–22. (In Russian)
26. Afanas'ev V. P., Vorotilov K. A., Mukhin N. V. Synthesis Condition Influence on Properties of Polycrystalline PZT Films of Nonstoichiometric Compositions. *Fizika i khimiya stekla* [Glass Physics and Chemistry]. 2016, vol. 42, no. 3, pp. 410–419. (In Russian)
27. Mukhin N. V. Diffusion of Intrinsic Defects in Zirconate-Lead Titanate Films in the Process of Heat Treatment in Air. *Fizika i khimiya stekla* [Glass Physics and Chemistry]. 2014, vol. 40, no. 2, pp. 327–333. (In Russian)
28. Mukhin N. V. Formation Kinetics of Grain-Boundary Inclusions of Lead Oxide in Zirconate-Titanate Films of Lead. *Fizika i khimiya stekla* [Glass Physics and Chemistry]. 2016, vol. 42, no. 1, pp. 89–96. (In Russian)
29. Vorotilov K. A., Mukhin N. V. Influence of Formation Conditions of PZT Films with Different Lead Content on Their Ferroelectric Properties. *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya* [Fundamental Problems of Radioelectronic Instrumentation]. 2014, vol. 14, no. 3, pp. 185–188. (In Russian)
30. Afanas'ev V. P., Chigirev D. A., Mukhin N. V., Petrov A. A. Formation and Properties of PZT-PbO Thin Heterophase Films. 2016, vol. 496, iss. 1, pp. 170–176.
31. Rudenko M. V., Gaponenko N. V., Litvinov V. G., Mukhin N. V., Khoroshko L. S., Ermachikhin A. V., Altynnikov A. G. Formation of Sol-Gel Method and Properties of Thin Films of Bismuth Tantalate Strontium. *Doklady BGUIR* [Reports of BSUIR]. 2015, № 6 (92), pp. 61–64. (In Russian)
32. Vorotilov K. A., Mukhin N. V. Peculiarities of Defect Formation in Nonstoichiometric Nanosized PZT Films with Their Formation using Sol-Gel Method. *Nanomaterialy i nanostruktury – XXI vek* [Journal Nanomaterials and Nanostructures – XXI Century]. 2014, no. 3, pp. 18–22. (In Russian)
33. Allen T. Particle Size Measurement. London, Chapman and Hall, 1981, 678 p.
34. Koropov A. V. Morphological Stability of Two-Dimensional Isolation of a New Phase Located On the Grain Boundary. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics]. 2011, vol. 81, no. 12, pp. 83–88. (In Russian)
35. Kukushkin S. A., Slezov V. V. *Dispersionnye sistemy na poverkhnosti tverdykh tel (evolyutsionnyi podkhod) mekhanizmy obrazovaniya tonkikh plenok* [Dispersion Systems on Solid Surfaces (Evolutionary Approach) Mechanisms for Thin Film Formation]. SPb, Nauka, 1996, 304 p. (In Russian)
36. Slezov V. V., Davydov L. N., Rogozhkin V. V. Kinetics of impurity segregation at grain boundaries in polycrystals. II. Concentrated solution. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. 1998, vol. 40, no. 2, pp. 251–253. (In Russian)
37. Ivanova T. B., Vas'kin V. V. Generalized Model of New Phase Formation Kinetics. *Vestnik udmurtskogo univesiteta. Komp'yutornye nauki* [The Bulletin of Udmurt University. Mathematics. Mechanics. Computer Science]. 2009, no. 2, pp. 110–117. (In Russian)
38. Izvozchikov V. A., Timofeev O. A. *Fotoprovodyashchie oksidy svintsya v elektronike* [Photoconductive Lead Oxides in Electronics]. Leningrad, Energiya, 1979, 144 p. (In Russian)

Received March, 16, 2018

Nikolay V. Mukhin – Ph.D. in Engineering (2013), Associate Professor of the Department of Quantum Electronic and Optics Electronic Devices of Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI". The author of more than 50 scientific publications. Area of expertise: study of physicochemical and photoelectric properties of thin-film heterophase ferroelectric-semiconductor systems; development of photonic and phonon metamaterials.

E-mail: muhinnv_leti@mail.ru

Kristina G. Elanskaia – Bachelor's Degree in Electronics and Nanoelectronics (2017), 1st year Master's Degree student, engineer at the Department of Quantum Electronic and Optics Electronic Devices of Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI". The author of 11 scientific publications. Area of expertise: study of physicochemical and photoelectric properties of thin-film heterophase ferroelectric-semiconductor systems.

E-mail: k.elans@yandex.ru

Valentina M. Pukhova – Ph.D. (2015) of University of Milan. Assistant Professor of the Department of Quantum Electronic and Optics Electronic Devices of Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI". The author of 17 scientific publications. Area of expertise: research of new dynamic methods of AFM and multifrequency analysis methods, enabling frequency-time representation of signals.

E-mail: pukhovavalentina@gmail.com

Sergey A. Tarasov – D.Sc. in Engineering (2016), Chief of the Department of Quantum Electronic and Optics Electronic Devices of Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI". The author of 92 scientific publications. Area of expertise: organic photonics; LED technology; photoelectronics; devices based on quantum-based optoelectronics nanostructures.

E-mail: SATarasov@mail.ru

Konstantin A. Vorotilov – D.Sc. in Engineering (2001), Professor of the Department of Nanoelectronics in Moscow Technological University, head of SEC "Technological Center". The author of more than 200 scientific publications. Area of expertise: micro- and nanoelectronics, physics and technology of thin films and nanostructures.
E-mail: vorotilov@mirea.ru

Mariya V. Rudenko – Master's Degree in Nanotechnologies and Nanomaterials (in Electronics) (2012), post-graduate student (2015) of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. Research Associate in the University Nanophotonics Laboratory. The author of more than 30 scientific publications. Area of expertise: study of properties and regularities of sol-gel formation by ferroelectric perovskites of strontium titanate, barium titanate and bismuth tantalate of strontium, thin films of titanium dioxide, aluminum yttrium garnet; the study of luminescence of lanthanides as part of these compounds with different types of excitation; luminescent structures based on a phosphor-containing porous anodic aluminum oxide.
E-mail: rudmash@gmail.com

Aleksandr V. Ermachikhin – Ph.D. in Physics and Mathematics (2014). Senior scientist (2015), Associate Professor (2016) of the Department of Micro- and Nanoelectronics of Ryazan State Radio Engineering University. The author of more than 40 scientific publications. Area of expertise: research of electrophysical and optical properties of semiconductors.
E-mail: al.erm@mail.ru
